
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-164082

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.Cl. C08L 55/02
C08K 3/22
C08L 33/20
C08L101/16
// C08J 5/00
C08L 33/20
C08L 55:02
C08L 33:24)

(21)Application number : 11-354055

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.12.1999

(72)Inventor : TANAKA SHUSUKE
KITANO KOZO
MITSUI SATOSHI

(54) RESIN COMPOSITION FOR LASER MARKING AND MOLDED PRODUCT COMPOSED THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition capable of easily being colored to a light color or a vivid color and providing a molded product appearing a clear white marking by a laser marking.

SOLUTION: This resin composition for laser marking is obtained by including triiron tetraoxide having 1-100 nm mean particle diameter in an amount of 0.01-0.5 pt.wt. and other colorant in an amount of 0.5-10 pts.wt. based on the 100 pts.wt. of a thermoplastic resin containing a rubber-containing graft copolymer and a vinyl cyanide-based copolymer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-164082

(P2001-164082A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード [*] (参考)
C 0 8 L 55/02		C 0 8 L 55/02	4 F 0 7 1
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	4 J 0 0 2
C 0 8 L 33/20		C 0 8 L 33/20	
101/16		C 0 8 J 5/00	
// C 0 8 J 5/00		(C 0 8 L 33/20	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-354055

(22) 出願日 平成11年12月14日 (1999. 12. 14)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 田中 秀典

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

(72) 発明者 北野 孝三

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

(72) 発明者 三井 聡

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザーマーキング用樹脂組成物およびそれからなる成形品

(57) 【要約】

【課題】 ベース樹脂を淡色あるいは鮮明色に容易に着色でき、レーザーマーキングにより鮮明な白色マーキングを成形品に現出することができる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ゴム含有グラフト共重合体、シアン化ビニル系共重合体を含む熱可塑性樹脂100重量部に対し、平均粒子径が1~100nmの四酸化三鉄0.01~0.5重量部、及び、その他の着色剤0.5~10重量部を含有させるレーザーマーキング用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂 (I) 100重量部に対し、平均粒子径が1~100nmの四酸化三鉄 (II) 0.01~0.5重量部、及び、その他の着色剤 (III) 0.5~10重量部を含有させてなることを特徴とするレーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性樹脂 (I) が、ゴム質重合体

(a) の存在下に、シアン化ビニル系単量体 (b)、芳香族ビニル系単量体 (c) 及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体 (d) から選ばれる少なくとも1種以上の単量体をグラフト重合してなるゴム含有グラフト共重合体 (IV) 10~50重量部、シアン化ビニル系単量体 (b) 5~45重量部、芳香族ビニル系単量体 (c) 40~90重量部及びマレイミド系単量体 (e) 5~55重量部からなる単量体を重合してなるマレイミド系共重合体 (V) 0~50重量部、及び、シアン化ビニル系単量体 (b) 3~45重量部、芳香族ビニル系単量体 (c) 90~20重量部及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体 (d) 0~80重量部からなる単量体を重合してなるシアン化ビニル系共重合体 (VI) 5~90重量部からなる混合樹脂 (ただし、(IV) + (V) + (VI) = 100重量部である) であることを特徴とする請求項1記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項3】 その他着色剤 (III) が、コバルト含有複合酸化物、クロム含有複合酸化物、三酸化二鉄、二酸化チタン、有機染料から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか記載のレーザーマーキング用樹脂組成物を成形することにより製造されるレーザーマーキング用樹脂成形品。

【請求項5】 請求項1~3のいずれか記載のレーザーマーキング用樹脂組成物を成形することにより製造される樹脂成形品に、レーザー光線照射によるマーク部が形成されてなるレーザーマーキングされた樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザー光照射によって鮮明な白色マーキングを現出させることができるレーザーマーキング用樹脂組成物およびそれからなる成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS樹脂) は、成形性、耐衝撃性のバランスに優れ、OA機器や家電製品向けの用途に幅広く利用されている。このような成形品には文字や図形等が表示されることが多く、従来はシルク印刷やタンボ印刷等のインキなどを用いた印刷またはシールによる表示が行われてきた。ところが、近年になって、レーザー光線によるマーキング手法が簡便かつ効率的に行えるため、注

目を集めている。

【0003】 このレーザーマーキングはレーザー光線の照射を受けた部分の樹脂が発泡・分解または樹脂表面が炭化することによりマーキングが現出する技術である。このレーザーマーキングの技術的方法として、カーボンブラックまたはグラファイトを材料にブレンドする方法 (特開昭57-116620号公報)、(メタ)アクリル酸エステル系単量体とビニル系単量体からなる共重合体をゴム含有スチレン系樹脂にブレンドする方法 (特開平8-112968号公報)、およびゴム含有スチレン系樹脂に他の熱可塑性樹脂をブレンドする方法 (特開平9-100390号公報) などが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、樹脂組成物中にカーボンブラック、グラファイトなどの炭素系黒色顔料が一定量以上含まれると、ベース樹脂を淡色あるいは鮮明色に着色することができなくなる問題があり、一方、カーボンブラック、グラファイトなどの添加量を削減するとマーキング部分の鮮明度が低下する問題があった。

【0005】 本発明は、かかる問題を解決するために、淡色あるいは鮮明色に着色することができ、かつレーザー光照射によって鮮明な白色マーキングを現出させることができるレーザーマーキング用樹脂組成物およびそれからなる成形品を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、樹脂組成物中に特定粒子径の四酸化三鉄を特定量添加するとともにその他の着色剤を特定量添加することにより、ベース樹脂を淡色あるいは鮮明色に容易に着色することができかつ鮮明な白色マーキングを現出させることができることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0007】 すなわち本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物は、熱可塑性樹脂 (I) 100重量部に対し、平均粒子径が1~100nmの四酸化三鉄 (II) 0.01~0.5重量部、及び、その他の着色剤 (III) 0.5~10重量部を含有させてなることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下本発明の実施の形態について説明する。

【0009】 本発明における熱可塑性樹脂 (I) としては、特に限定されるものではなく、ABS樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ナイロン6樹脂、ナイロン66樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂などが挙げられる。

【0010】 この熱可塑性樹脂 (I) としては、好ましくは、ゴム質重合体 (a) の存在下に、シアン化ビニル

系単量体 (b)、芳香族ビニル系単量体 (c) 及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体 (d) から選ばれた少なくとも1種以上の単量体をグラフト重合してなるゴム含有グラフト共重合体 (IV) 10~50重量部、シアン化ビニル系単量体 (b) 5~45重量%、芳香族ビニル系単量体 (c) 40~90重量%及びマレイミド系単量体 (e) 5~55重量%からなる単量体を重合してなるマレイミド系共重合体 (V) 0~50重量部、及び、シアン化ビニル系単量体 (b) 3~45重量%、芳香族ビニル系単量体 (c) 90~20重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体 (d) 0~80重量%からなる単量体を重合してなるシアン化ビニル系共重合体 (VI) 5~90重量部からなる混合樹脂 (ただし、(IV) + (V) + (VI) = 100重量部である) が用いられる。なかでも、ゴム含有グラフト共重合体 (IV) としてABS樹脂を用いることが成形加工性、着色性の点で好ましく、ゴム含有グラフト共重合体 (IV) とマレイミド系共重合体 (V) とシアン化ビニル系共重合体 (VI) の合計が100重量部となる混合組成のABS樹脂系混合樹脂が耐衝撃性、耐熱性の点で特に好ましい。

【0011】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体 (IV) に用いるゴム質重合体 (a) としては、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン系ゴムなどであり、具体例としては、ポリブタジエン、ポリ (ブタジエン-スチレン)、ポリ (ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリイソプレン、ポリ (ブタジエン-アクリル酸ブチル)、ポリ (ブタジエン-アクリル酸メチル)、ポリ (ブタジエン-メタクリル酸メチル)、ポリ (アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル)、ポリ (ブタジエン-アクリル酸エチル)、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-プロピレン-ジエンラバー、ポリ (エチレン-イソブチレン)、ポリ (エチレン-アクリル酸メチル) などが挙げられる。これらのゴム質重合体は、1種または2種以上の混合物で使用される。これらのゴム質重合体のうち、ポリブタジエン、ポリ (ブタジエン-スチレン)、ポリ (ブタジエン-アクリロニトリル)、エチレン-プロピレンラバーが耐衝撃性の点で特に好ましく用いられる。

【0012】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体 (IV)、マレイミド系共重合体 (V) およびシアン化ビニル系共重合体 (VI) で用いるシアン化ビニル系単量体 (b) の具体例としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどが挙げられ、それらの1種または2種以上を用いることができる。中でもアクリロニトリルが耐薬品性の面から特に好ましい。

【0013】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体 (IV)、マレイミド系共重合体 (V) およびシアン化ビニル系共重合体 (VI) で用いる芳香族ビニル系単量体 (c) の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、オルソメチルスチレン、パラメチルスチレン、パラ

- α -メチルスチレンおよびハロゲン化スチレンなどが挙げられ、それらの1種または2種以上を用いることができる。なかでもスチレン、 α -メチルスチレンが成形加工性の面から好ましく、さらにスチレンが特に好ましい。

【0014】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体 (IV) 及びシアン化ビニル系共重合体 (VI) で用いる共重合可能な他のビニル系単量体 (d) の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルなどの (メタ) アクリル酸エステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミドなどの (メタ) アクリルアミド類、マレイミド、N-メチルマレイミドなどのマレイミド類、および無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸などの不飽和カルボン酸無水物などを挙げることができ、なかでもメタクリル酸メチル、N-フェニルマレイミドが成形加工性の面で好ましい。

【0015】本発明におけるマレイミド系共重合体 (V) に用いるマレイミド系単量体 (e) の具体例としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-メチルマレイミド、マレイミドなどがあり、中でもN-フェニルマレイミドが成形加工性の面で特に好ましく用いられる。

【0016】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体 (IV) におけるゴム質重合体 (a) の含有率は、耐衝撃性の点から10~80重量%が好ましく、40~70重量%がさらに好ましい。また、ゴム含有グラフト共重合体 (IV) におけるシアン化ビニル系単量体 (b) の含有率は、3~70重量%が色調安定性の点で好ましく、さらには10~40重量%が好ましい。さらに、ゴム含有グラフト共重合体 (IV) における芳香族ビニル系単量体 (c) の含有率は、10~80重量%が色調安定性の点で好ましく、さらには20~50重量%が好ましい。またそのグラフト率は10~80重量%が、グラフト成分の共重合体の還元粘度は0.2~0.8dl/gが耐衝撃性の点で好ましい。

【0017】本発明におけるマレイミド系共重合体 (V) の構成単位は、単量体組成で、シアン化ビニル系単量体 (b) 5~45重量%、芳香族ビニル系単量体 (c) 40~90重量%およびマレイミド系単量体 (e) 5~55重量%である。その中で、シアン化ビニル系単量体 (b) 5~40重量%、芳香族ビニル系単量体 (c) 40~55重量%およびマレイミド系単量体 (e) 30~55重量%の範囲のものが耐衝撃性、耐熱性のバランスの点で好ましい。

【0018】シアン化ビニル系単量体 (b) が5重量%未満では耐薬品性が劣り、また、45重量%を越えると色調安定性が低下する。また、芳香族ビニル系単量体 (c) が40重量%未満であると、シート成形用熱可塑

性樹脂組成物の溶融時の色調安定性が著しく低下し、90重量%を越えると耐薬品性が劣る。またマレイミド系単量体(e)が5重量%未満であると耐熱性が十分でなく、55重量%を越えると耐衝撃性が劣る。

【0019】また本発明におけるマレイミド系共重合体(V)のガラス転移温度は、耐熱性の観点から、120℃以上が好ましく、耐衝撃性の観点から210℃以下が好ましい。より好ましくは135~200℃である。

【0020】また、本発明におけるシアン化ビニル系共重合体(VI)の構成単位は、単量体組成で、シアン化ビニル系単量体(b)3~45重量%、芳香族ビニル系単量体(c)90~20重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(d)0~80重量%である。好ましくは、シアン化ビニル系単量体(b)10~45重量%、特に20~40重量%、芳香族ビニル系単量体(c)90~55重量%、特に80~60重量%である。

【0021】シアン化ビニル系単量体(b)が3重量%未満であり、芳香族ビニル系単量体(c)が90重量%を越えると耐薬品性が十分でない。また、シアン化ビニル系単量体(b)が45重量%を越え、芳香族ビニル系単量体(c)が20重量%未満であると色調安定性が低下する。

【0022】また、シアン化ビニル系共重合体(VI)の分子量としては特に制限はないが、還元粘度が0.30~0.90dl/g、特に0.35~0.85dl/gの範囲のものが、耐衝撃性、流動性の点から好ましく用いられる。

【0023】請求項2の本発明の樹脂組成物においては、ゴム含有グラフト共重合体(IV)、マレイミド系共重合体(V)およびシアン化ビニル系共重合体(VI)の配合割合は、ゴム含有グラフト共重合体(IV)10~50重量部、マレイミド系共重合体(V)0~50重量部、シアン化ビニル系共重合体(VI)5~90重量部であることが必要である。ゴム含有グラフト共重合体(IV)が10重量部未満であると衝撃強度が十分ではなく、50重量部を越えるとレーザーマーキング性が劣る。マレイミド系共重合体(V)が50重量部を越えると耐衝撃性が劣る。シアン化ビニル系共重合体(VI)が5重量部未満であると耐薬品性が十分ではなく、90重量部を越えると色調安定性が劣る。

【0024】本発明における平均粒子径1~100nmの四酸化三鉄(II)は、熱可塑性樹脂(I)100重量部に対して0.01~0.5重量部であることが必要であり、好ましくは0.03~0.3重量部である。四酸化三鉄(II)が0.01重量部未満であるとレーザーマーキング性が不十分であり、0.5重量部を越えるとベース樹脂を淡色あるいは極彩色に着色することが困難になる。また、四酸化三鉄の平均粒子径は1~100nmが好ましく、更に好ましくは1~50nmである。平均

粒子径が100nmを超えるとレーザーマーキング性が不十分となる。

【0025】本発明において用いるその他の着色剤(II)は、四酸化三鉄(II)とカーボンブラック、グラファイトなどの炭素系黒色顔料とを除く着色剤であり、好ましい着色剤としては、例えば、コバルト含有複合酸化物、クロム含有複合酸化物、三酸化二鉄、二酸化チタン、及び有機染料が挙げられる。なかでも、コバルト含有複合酸化物、クロム含有複合酸化物、三酸化二鉄、及び二酸化チタンのうちの少なくとも1種が特に好ましい。これら種類の金属酸化物系着色剤はその化学構造により赤、青、黄、緑などの特定の色調を呈しており、必要とされるベース色に応じて単独、あるいは2種類以上を組み合わせて使用することが可能である。

【0026】本発明に用いるその他の着色剤(III)の添加量は、熱可塑性樹脂(I)100重量部に対して0.5~10重量部である。その他の着色剤(III)が10重量部を越えると耐衝撃性が低下し、0.5重量部未満であるとベース樹脂を淡色および極彩色に調色することが困難になる。

【0027】本発明においては、さらに必要に応じて、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのフェノール系酸化防止剤、トリス(ミックスド、モノおよびジノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニル・イソデシルホスファイトなどのリン系酸化防止剤、ジラウリルチオジプロピネート、ジミリスチルチオジプロピネートジアステリアルチオジプロピネートなどのイオウ系酸化防止剤、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)などの光安定剤、ヒドロキシルアルキルアミン、スルホン酸塩などの帯電防止剤、エチレンビスステアリルアミド、金属石鹸などの滑剤、ガラス繊維、カーボン繊維などの無機充填材、ポリプロモジフェニルエーテル、テトラプロモビスフェノール-A、臭素化エポキシオリゴマー、臭素化ポリカーボネートオリゴマー等の含ハロゲン系化合物、りん系化合物、三酸化アンチモン等の難燃剤・難燃助剤なども添加することも可能である。

【0028】以下、本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物の製造方法について述べる。

【0029】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(IV)、マレイミド系共重合体(V)及びビニル系共重合体(VI)のそれぞれの製造方法については特に制限はなく、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法ならびにそれらの組み合わせによる重合法により製造することができる。ゴム含有グラフト共重合体(IV)製造時におけるゴム質重合体による変性手段としては、主

としてゴム質の存在下で樹脂相を形成する単体を乳化重合法、乳化-懸濁重合法、塊状重合法などでグラフト重合する方法が採用される。この際、機械的特性の観点からグラフト率は10~80重量%であることが好ましく、より好ましくは20~70重量%である。

【0030】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物の製造には、上記各樹脂の所定量ずつを、バンパリーミキサー、ロールおよび単軸または多軸押出機で熔融混練するなどの種々の方法を採用することができる。

【0031】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形、ガスアシスト成形等の現在熱可塑性樹脂の成形に用いられる公知の方法によって成形することができ、特に制限されるものではない。

【0032】これらの成形品の用途については、電気、電子、自動車、機械、雑貨など特に制限はないが、本発明の成形品の特徴から、文字や記号等が印字・表示される用途に有効である。なかでもOA機器・電気・電子製品のハウジングおよび冷蔵庫の構造体部品、パチンコの受け皿等の雑貨用途、トイレ・台所等のサニタリー用途、自動車用内外装材の文字や記号等を印字・表示する部位に有効に適用することができる。

【0033】【物性の測定法】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物に関する特性の測定方法を下記する。

(1) ゴム含有グラフト共重合体 (IV) におけるグラフト率

グラフト共重合体の所定量 (m) にアセトンを加え、3時間還流し、この溶液を8800 r.p.m. (10000 G) で40分間遠心分離後、不溶分を濾過し、この不溶分を60℃で5時間減圧乾燥し、重量 (n) を測定し、下記式によりグラフト率を算出した。ここで、L (wt%) はグラフト共重合体中のゴム含有量であり、参考例1の場合、共重合体のゴム含有量は40重量%であった。

$$\text{グラフト率 (wt\%)} = \left\{ \frac{[(n) - (m) \times L]}{(m) \times L} \right\} \times 100$$

(2) 還元粘度 (η_{sp}/c)

ウベローデ粘度計を使用し、測定温度30℃、試料濃度0.4 g/dlのメチルエチルケトン溶液により測定した。

【0034】(3) ガラス転移温度

東洋ボールドウィン社製の自動動的粘弾性測定器 (バイブロン: DDV-II-EA) を用いて測定した。

【0035】(4) 四酸化三鉄の平均粒子径

N₂ ガス吸着法によりBET比表面積を測定し、得られた比表面積値より平均粒子径を算出した。

【0036】(5) レーザーマーキング性 (マーキング部の白色度、色調) が射出成形により製造した平板状角板の表面に、Nd:YAGレーザーマーカ (electrox社製 "Scriba2") を用いて、波長1064 nmのレー

10 評価対象の樹脂組成物と、四酸化三鉄 (II) を削除した以外の樹脂組成物が全く同一な比較用組成物とを、それぞれ射出成形して評価用角板を作成した。大日精化工業社製カラーコンピューター (カラコムシステム) を用いて当該角板の色差 (ΔE 値) を測定した。 ΔE 値10未満を○、10~30を△、30を超えるものを×として評価した。さらにその色調も評価した。

【0039】(7) 耐衝撃性 (Izod衝撃強さ)

ASTM D256 (12.7mmノッチ付き、23℃) に準じて測定した。

20 【0040】(8) 耐熱性 (6.4mmDTL)

6.4mmDTL (荷重挽み温度) は、射出成形品について、ASTM D648 (1.82MPa/cm²) に準じて測定した。

【0041】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示す。

【0042】【参考例1】 ゴム含有グラフト共重合体 (IV) の製造

窒素置換した反応器に純水120部、ブドウ糖0.5部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部およびポリブタジエンラテックス (ゴム粒子径0.3μm、ゲル含有率85%) 50部 (固形分換算) を仕込み、攪拌しながら反応器内の温度を65℃に昇温した。内温が65℃に達した時点を重合開始としてモノマ (スチレン35部、アクリロニトリル15部) およびヒードシルメルカプタン0.3部からなる混合物を5時間かけて連続滴下した。同時に並行してクメンハイドロパーオキサイド0.25部、オレイン酸カリウム2.5部および純水25部からなる水溶液を7時間かけて連続滴下し、反応を完結させた。得られたグラフト共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和後、洗浄、濾過、乾燥してゴム含有グラフト共重合体 (IV) を得た。このグラフト共重合体 (IV) のグラフト率は45重量%、樹脂成分の還元粘度は0.68 dl/gであった。

40 【0043】【参考例2】 マレイミド系共重合体

(V) の製造

容量が20Lで、パッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、懸濁安定剤として特公昭45-24151号公報記載のメタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体0.05部をイオン交換

水165部に溶解した溶液を400rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次にアクリロニトリル10部、スチレン50部、N-フェニルマレイミド40部、1-ドデシルメルカプタン0.46部、および2,2'-アゾビスイソブチルニトリル0.15部の混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、60℃に昇温し110分重合を行った。この後、100℃まで50分かけて昇温し重合を完結させた。その後、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、アクリロニトリル10重量%、スチレン50重量%、N-フェニルマレイミド40重量%のマレイミド系共重合体(V)を得た。このマレイミド系共重合体(V)のガラス転移温度は167℃、重量平均分子量/数平均分子量の比は2.4であった。

【0044】[参考例3] シアン化ビニル系共重合体(VI)の製造

容量が20Lで、パッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、懸濁安定剤として特公昭45-24151号公報記載のメタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体0.05部をイオン交換水165部に溶解した溶液を400rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次にアクリロニトリル32部、スチレン4.0部、1-ドデシルメルカプタン0.46部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.39部、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル0.05部の混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、58℃に昇温し重合を開始した。重合開始から15分が経過した後オートクレーブ上部に備え付けた供給ポンプからのスチレン64部を110分かけて添加した。この間、反応温度を65℃まで昇温した。スチレンの反応系への添加終了後、50分かけて100℃まで昇温した。以降は、通常の方法に従って、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、アクリロニトリル10重量%、スチレン50重量%のシアン化ビニル系共重合体(VI)を得た。このシアン化ビニル系共重合体(VI)の還元粘度は0.55dl/gであった。

【0045】[参考例4] 四酸化三鉄(II)

A:シーアイ化成社製 NanoTek Fe₃O₄ (平均粒子径30nm)

B:四酸化三鉄(平均粒子径500nm)

C:四酸化三鉄(平均粒子径1000nm)

[参考例5] その他の着色剤(III)

A:大日精化工業社製 ダイピロキサイド ブルー#9453 (コバルト含有複合酸化物)

B:大日精化工業社製 ダイピロキサイド イエロー#9151 (クロム含有複合酸化物)

C:大日精化工業社製 ダイピロキサイド グリーン#9310 (コバルト含有複合酸化物)

D:大日精化工業社製 TRANS-OXIDE RED AA2005 (三酸化二鉄)

E:有本化学工業社製 Plast Yellow 8000 (有機染料)

F:有本化学工業社製 Plast Red 8370 (有機染料)

G:有本化学工業社製 Plast Blue 8520 (有機染料)

H:二酸化チタン。

【0046】[実施例1~39、比較例1~12] 参考例記載のゴム含有グラフト共重合体(IV)、マレイミド系共重合体(V)、シアン化ビニル系共重合体(VI)を用い、表1~8記載の組成で、(IV)+(V)+(VI)=100重量部となるように配合し、熱可塑性樹脂

(I)を得た。続いて熱可塑性樹脂(I)100重量部に対し、微細な四酸化三鉄(II)A~C、その他の着色剤(III)A~H等を表1~8に記載の組成(重量部)でヘンシェルミキサーで均一に混合したのち小型押出機を用いてペレット化して樹脂組成物を得た。その評価結果は表1~8に示す通りであった。

【0047】表1~8の結果から、本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物は、比較例の樹脂組成物と比較して、レーザーマーキング性、ベース樹脂着色性のバランスに優れていることがわかる。

【0048】

[表1]

表 1

(I) = (IV) + (V) + (VI) (I) = 100重量部		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
熱可 塑性 樹脂 (I)	コ'A含有ク'ア共重合体(IV)	30	30	30	30	30	30	30
	モノ'系共重合体 (V)							
	ジア'系共重合体(VI)	70	70	70	70	70	70	70
四酸化三鉄 (II)	A	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
その他の着色剤 (III)	A	1				1		
	B		1				1	
	C			1				1
	D				1			
	H					2	2	2
マーキング部の白色度 WI 値		81 ○	79 ○	82 ○	74 ○	68 ○	67 ○	71 ○
マーキング部の色調		白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色
ベース樹脂の着色性 ΔE 値		17 △	25 △	22 △	21 △	3 ○	7 ○	6 ○
ベース樹脂の色調		僅かに 黒味あ る青色	僅かに 黒味あ る黄色	僅かに 黒味あ る緑色	僅かに 黒味あ る赤色	淡い 青色	淡い 黄色	淡い 緑色
耐衝撃性 (Izod衝撃強さ) (MPa)		270	268	272	270	262	266	258
耐熱性 (6.4mm DTL) (℃)		88	88	89	88	87	88	87

【0049】

【表2】

表 2

(I) = (IV) + (V) + (VI) (I) = 100重量部		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
熱可 塑性 樹脂 (I)	コ ^o 含有ク ^o ラ ^o 共重合体(IV)	30	30	30	30	30	30
	ア ^o イ ^o 系共重合体 (V)						
	ア ^o メ ^o ヒ ^o ニ ^o 系共重合体(VI)	70	70	70	70	70	70
臭素化エ ^o キ ^o ン系酸化剤 三酸化アンチモン						8 2	
シリコンオイル (粘度30000cp)							3
四酸化三鉄 (II)	A	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
その他の着色剤 (III)	A D	1				1	1
	E F G		0.1	0.1	0.1		
	H	2	2	2	2	2	2
マーキング部の白色度 WI値		73 ○	52 △	58 △	49 △	55 △	71 ○
マーキング部の色調		白色	薄い 黄色	薄い 赤色	薄い 青色	薄い グレー	白色
ベース樹脂の着色性 ΔE値		6 ○	7 ○	5 ○	3 ○	2 ○	3 ○
ベース樹脂の色調		淡い 赤色	淡い 黄色	淡い 赤色	淡い 青色	淡い 青色	淡い 青色
耐衝撃性 (Izod衝撃強さ) (MPa)		255	260	261	255	210	228
耐熱性 (6.4mmDTL) (℃)		87	87	88	88	86	86

【0050】

【表3】

表 3

(I) = (IV) + (V) + (VI) (I) = 100重量部		実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
熱可 塑性 樹脂 (I)	コハ含有グRAFT共重合体(IV)	30	30	30	30	30	30	30
	ポリビニル系共重合体 (V)	30	30	30	30	30	30	30
	アクリル系共重合体(VI)	40	40	40	40	40	40	40
四酸化三鉄(II)		A	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
その他の着色剤(III)	A	1				1		
	B		1				1	
	C			1				1
	D				1			
H						2	2	2
マーキング部の白色度 WI 値		84 ○	81 ○	79 ○	78 ○	69 ○	69 ○	74 ○
マーキング部の色調		白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色
ベース樹脂の着色性 ΔE 値		15 △	23 △	20 △	19 △	2 ○	6 ○	5 ○
ベース樹脂の色調		僅かに 黒味あ る青色	僅かに 黒味あ る黄色	僅かに 黒味あ る緑色	僅かに 黒味あ る赤色	淡い 青色	淡い 黄色	淡い 緑色
耐衝撃性 (Izod衝撃強さ) (MPa)		202	210	211	205	189	179	191
耐熱性 (5.4mmDTL) (°C)		101	100	102	101	99	100	98

【0051】

【表4】

表 4

(I) = (IV) + (V) + (VI) (I) = 100重量部		実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
熱可 塑性 樹脂 (I)	コハ含有グレート共重合体(IV)	30	30	30	30	30	30
	アクリル系共重合体 (V)	30	30	30	30	30	30
	アクリル系共重合体(VI)	40	40	40	40	40	40
臭素化ホウ素系難燃剤 三酸化アンチモン						8 2	
シリコンオイル (粘度30000cp)							3
四酸化三鉄 (II)	A	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
その他の着色剤 (III)	A D	1				1	1
	E F G		0.1	0.1	0.1		
	H	2	2	2	2	2	2
マーキング部の白色度 WI 値		78 ○	51 △	54 △	47 △	49 △	81 ○
マーキング部の色調		白色	薄い 黄色	薄い 赤色	薄い 青色	薄い グレー	白色
ベース樹脂の着色性 ΔE 値		6 ○	5 ○	3 ○	2 ○	1 ○	2 ○
ベース樹脂の色調		淡い 赤色	淡い 黄色	淡い 赤色	淡い 青色	淡い 青色	淡い 青色
耐衝撃性 (Izod衝撃強度) (MPa)		184	185	191	195	154	171
耐熱性 (6.4mm DTL) (°C)		100	100	99	101	95	96

[0052]

[表5]

表 5

(I) = (IV) + (V) + (VI) (I) = 100重量部		実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32
熱可 塑性 樹脂 (I)	コハ含有グラフト共重合体(IV)	30	30	30	30	30	30
	ポリエチレン系共重合体 (V)						
	シリル化ポリイソブレン系共重合体(VI)	70	70	70	70	70	70
四酸化三鉄 (II)		A	0.02	0.02	0.02	0.1	0.1
その他の着色剤 (III)	A	1	1		1	1	
	G			0.1			0.1
	H		2	2		2	2
マーキング部の白色度 WI 値		48 △	47 △	41 △	89 ○	91 ○	62 ○
マーキング部の色調		青みの ある グレー	青みの ある グレー	グレー	白色	白色	白色
ベース樹脂の着色性 ΔE 値		2 ○	1 ○	1 ○	28 △	21 △	23 △
ベース樹脂の色調		青色	淡い 青色	淡い 青色	黒みの ある 青色	黒みの ある 青色	黒みの ある 青色
耐衝撃性 (Izod衝撃強さ) (MPa)		271	269	275	277	268	270
耐熱性 (6.4mm DTL) (℃)		88	89	89	88	89	89

[0053]

[表6]

表 6

(I) = (IV) + (V) + (VI) (I) = 100重量部		実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39
熱可 塑性 樹脂 (I)	ゴム含有グレート共重合体(IV)	30	30	30	30	30	30	30
	ポリアリレート系共重合体 (V)				30	30	30	30
	アクリル系共重合体(VI)	70	70	70	40	40	40	40
四酸化三鉄 (II)		A	0.02	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05
その他の着色剤 (III)		H	4	4	4	1	2	4
マーキング部の白色度 WI 値		48 △	72 ○	85 ○	82 ○	81 ○	69 △	49 △
マーキング部の色調		淡い グレー	白色	白色	白色	白色	淡い グレー	淡い グレー
ベース樹脂の着色性 ΔE 値		3 ○	6 ○	20 △	26 △	17 △	8 ○	1 ○
ベース樹脂の色調		白色	白色	淡い グレー	淡い グレー	淡い グレー	白色	白色
耐衝撃性 (Izod衝撃強さ) (MPa)		240	239	228	199	189	172	149
耐熱性 (6.4mmDTL) (°C)		87	86	88	101	100	98	97

【0054】

【表7】

表 7

(I) = (IV) + (V) + (VI) (I) = 100重量部		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
熱可 塑性 樹脂 (I)	コ ⁴ 含有グラフト共重合体(IV)	30	30	30	30	30	30
	アクリル系共重合体 (V)						
	アクリル系共重合体(VI)	70	70	70	70	70	70
四酸化三鉄 (II)	A	0.05	0.05	0.005	0.7	0.05	0.05
	B						
	C						
その他の着色剤 (III)	A	1	1	1	1		
	H	2	2	2	2	15	0.05
マーキング部の白色度 W1値		21 ×	15 ×	5 ×	89 ○	60 △	88 ○
マーキング部の色調		濃い グレー	濃い グレー	黒色	白色	濃い グレー	白色
ベース樹脂の着色性 ΔE値		4 ○	3 ○	0.5 ○	79 ×	0.7 ○	81 ×
ベース樹脂の色調		淡い 青色	淡い 青色	淡い 青色	黒色	白色	黒色
耐衝撃性 (Izod衝撃強度) (MPa)		269	271	266	270	42	271
耐熱性 (6.4mm DTL) (℃)		89	88	88	88	84	89

【0055】

【表8】

表 8

(I) = (IV) + (V) + (VI) (I) = 100重量部		比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
熱可 塑性 樹脂 (I)	ゴム含有グラフト共重合体(IV)	30	30	30	30	30	30
	マレイム系共重合体 (V)	30	30	30	30	30	30
	シアリル系共重合体(VI)	40	40	40	40	40	40
四酸化三鉄 (II)	A	0.05	0.05	0.005	0.7	0.05	0.05
	B						
	C						
その他の着色剤 (III)	A	1	1	1	1		
	H	2	2	2	2	15	0.05
マーキング部の白色度 W1値		20 ×	13 ×	3 ×	84 ○	62 △	84 ○
マーキング部の色調		濃い グレー	濃い グレー	黒色	白色	淡い グレー	白色
ベース樹脂の着色性 ΔE値		3 ○	3 ○	0.6 ○	69 ×	0.6 ○	77 ×
ベース樹脂の色調		淡い 青色	淡い 青色	淡い 青色	黒色	白色	黒色
耐衝撃性 (100衝撃強さ) (MPa)		188	190	192	189	20	192
耐熱性 (6.4mmDTL) (°C)		99	100	101	100	96	100

【0056】

【発明の効果】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物または成形品は、ベース樹脂を淡色あるいは鮮明色に*

*容易に着色でき、鮮明な白色マーキングを現出することができるので、文字・記号等を表示する部品用として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

(C08L 33/20
55:02
33:24)

識別記号

FI

C08L 55:02
33:24)
101/00

7-コード (参考)

Fターム(参考) 4F071 AA10X AA22 AA22X AA34X
AA35 AA35X AA77 AB18
AE09 AH12 BA01 BB05 BC01
BC07
4J002 AA011 BC063 BG093 BG103
BH012 BN061 BN121 BN141
BN151 DE097 DE116 DE137
FD010 FD040 FD050 FD070
FD097 FD110 FD130 FD170